

SYNTHESIS OF GO/Fe₃O₄ NANOCOMPOSITE ON ACTIVATED CARBON FOR THE REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Mai Duc Dung¹, Nguyen Thi Hong Nhung¹, Nguyen Dang Co², Bui Dinh Tu², Nguyen Thi Lan^{1*}

¹Hanoi University of Science and Technology

²VNU - University of Engineering and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 27/8/2021	In this research, the GO/Fe ₃ O ₄ nanocomposite (GFO) on activated carbon (AC) was used to adsorption arsenic As(V) in water. AC was added to the co-precipitation process to synthesize GO/Fe ₃ O ₄ /AC material with a GFO:AC ratio of 1:1 to reduce product costs. The composition, morphology, and bonding of synthesized nanomaterial was analyzed by XRD, FESEM, Raman; indicating that the Fe ₃ O ₄ nanoparticles in the average crystal size of 11 nm were uniformly distributed on the surface of AC and GO sheets. In addition, the specific surface area shown by the BET result in a value of 708 m ² /g. The As(V) adsorption capacity of GO/Fe ₃ O ₄ /AC nanocomposite was analyzed by AAS method at different pH values. Result showed that the maximum As(V) adsorption efficiency of material sample was 98% and the adsorption capacity reached 14.74 mg/g in 60 min at pH = 6. Accordingly, GO/Fe ₃ O ₄ /AC could be used as an effective adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions.
Revised: 05/11/2021	
Published: 08/11/2021	
KEYWORDS	
Activated carbon	
Co-precipitation	
GO/Fe ₃ O ₄	
Adsorption	
Arsenic	

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO GO/Fe₃O₄ TRÊN NỀN THAN HOẠT TÍNH ỨNG DỤNG LOẠI BỎ ASEN TRONG NƯỚC

Mai Đức Dũng¹, Nguyễn Thị Hồng Nhung¹, Nguyễn Đăng Co², Bùi Đình Tú², Nguyễn Thị Lan^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Trường Đại học Công nghệ - ĐH Quốc gia Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 27/8/2021	Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite GO/Fe ₃ O ₄ (GFO) trên nền than hoạt tính (AC) được sử dụng để loại bỏ Asen trong nước các giếng khoan. AC được thêm vào quy trình đồng kết tủa tổng hợp vật liệu GO/Fe ₃ O ₄ /AC với tỉ lệ GFO:AC là 1:1 nhằm hạ giá thành sản phẩm. Thành phần cấu trúc, hình thái và liên kết trong vật liệu được nghiên cứu bằng XRD, FESEM và Raman cho thấy các hạt Fe ₃ O ₄ với kích thước trung bình khoảng 11 nm phân bố tương đối đồng đều trên nền AC và các tấm GO. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng được thể hiện qua kết quả đo BET cho giá trị đạt 708 m ² /g. Khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu nanocomposite GO/Fe ₃ O ₄ /AC được khảo sát bằng phương pháp AAS tại các giá trị pH khác nhau. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ cực đại As(V) của mẫu vật liệu lên tới 98%, dung lượng hấp phụ đạt 14,74 mg/g trong thời gian 60 phút ở pH = 6. Vật liệu GO/Fe ₃ O ₄ /AC thể hiện là chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ Asen ra khỏi nước.
Ngày hoàn thiện: 05/11/2021	
Ngày đăng: 08/11/2021	
TỪ KHÓA	
Than hoạt tính	
Đồng kết tủa	
GO/Fe ₃ O ₄	
Hấp phụ	
Asen	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4931>

* Corresponding author. Email: lan.nguyenthi1@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Phát triển sản xuất công nghiệp, khai thác mỏ và nông nghiệp là tất yếu trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước. Tuy nhiên, đó cũng là nguyên nhân tác động tiêu cực đến môi trường, trong đó có ô nhiễm nguồn nước do kim loại nặng. Đây là vấn đề khá nghiêm trọng ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái xung quanh [1]. Trong số các kim loại nặng thì Asen là chất rất độc (độc gấp 4 lần thủy ngân) và đã được Tổ chức Y tế thế giới (WHO) xếp vào nhóm I chất gây ung thư ở người [2]. Uống nước có hàm lượng Asen cao trong thời gian dài sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe với các biểu hiện khác nhau như thay đổi màu sắc trên da, xuất hiện các nốt cứng trên lòng bàn tay và lòng bàn chân; ung thư da, bàng quang, thận và phổi; có thể cả bệnh tiểu đường, huyết áp cao và rối loạn sinh sản [3]. Vì thế, bên cạnh việc nâng cao ý thức bảo vệ môi trường của con người và siết chặt công tác quản lý môi trường thì việc tìm ra giải pháp nhằm loại bỏ các ion kim loại nặng, đặc biệt là Asen ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn. Hiện nay, có rất nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu và sử dụng để xử lý nước bị ô nhiễm nói chung và kim loại nặng nói riêng, có thể kể đến như phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp lọc, phương pháp trao đổi ion, phương pháp keo tụ, phương pháp hấp phụ, ... Trong đó, hấp phụ là phương pháp hiệu quả hơn hẳn với thiết kế và vận hành đơn giản, chi phí thấp, dễ thực hiện, không phát sinh chất độc hại trong suốt quá trình xử lý và có thể loại bỏ hầu hết các chất gây ô nhiễm trong nước [4].

Việc nghiên cứu tổng hợp các hạt sắt từ Fe_3O_4 tổ hợp với GO đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Quá trình các hạt nano sắt xen vào giữa các lớp GO sẽ làm giảm khả năng tự kết dính của GO, đồng thời việc cố định các hạt Fe_3O_4 trên tấm GO sẽ ngăn chặn sự kết tụ của hạt Fe_3O_4 . Sự kết hợp này làm giảm thiểu các hạn chế của mỗi vật liệu riêng lẻ, giúp phát huy tốt các tính chất ưu việt của chúng, nhất là trong ứng dụng làm sạch nước bị ô nhiễm [5]. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của GFO về xử lý kim loại nặng trong nước như: Pb [6], As [3], Cr [3], Sb [7], Cd [8], ... Tuy nhiên, giá thành của GO và GFO ở ngoài thị trường tương đối cao, khó có thể đưa vào ứng dụng thực tế. Vì vậy, trong báo cáo này, nhóm nghiên cứu đã bổ sung thêm thành phần AC nhằm hạ giá thành sản phẩm, đồng thời giữ được tính chất hấp phụ tốt của vật liệu nanocomposite $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Vật liệu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp Hummer cải tiến và phương pháp đồng kết tủa. Nhóm tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(V) trong nước.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Than hoạt tính được mua tại Việt Nam. Các hóa chất $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), NaOH của công ty Shanghai Chemical Reagent (Trung Quốc). Dung dịch As(V) dùng trong nghiên cứu được pha từ axit H_3AsO_4 (Hàn Quốc).

2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$

Bước 1: Tổng hợp graphen oxit (GO) bằng phương pháp Hummer cải tiến. Quy trình cụ thể được trình bày trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi [9]. Dung dịch GO được rung siêu âm trong nhiều giờ thu được GO phân tán đồng đều để chuẩn bị cho việc tổng hợp vật liệu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$.

Bước 2: Tổng hợp vật liệu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ bằng phương pháp đồng kết tủa [10]. Cho AC vào dung dịch GO đã chuẩn bị sao cho AC chiếm 50% về khối lượng so với sản phẩm $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ thu được sau phản ứng. Khuấy đều trong 15 phút, thu được dung dịch A có màu đen. Tiến hành cho các muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NaOH vào nước khử ion, hòa tan hoàn toàn thành dung dịch với nồng độ thích hợp. Trộn lẫn các dung dịch muối sắt theo tỉ lệ mol $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ và khuấy đều ở nhiệt độ phòng để thu được hỗn hợp B có màu nâu cam. Sau đó đổ hỗn hợp B vào trong dung dịch A đã chuẩn bị, tiếp tục khuấy đều trong 30 phút. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH

(tốc độ 1 giọt/s) vào hỗn hợp đến khi pH = 7 thì dừng lại. Tiếp tục khuấy trong 30 phút và để lắng qua đêm. Cuối cùng lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion và sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong môi trường không khí thu được vật liệu nanocomposite GO/Fe₃O₄/AC với tỉ lệ khối lượng GFO:AC là 1:1 và GO chiếm 5% tổng khối lượng vật liệu.

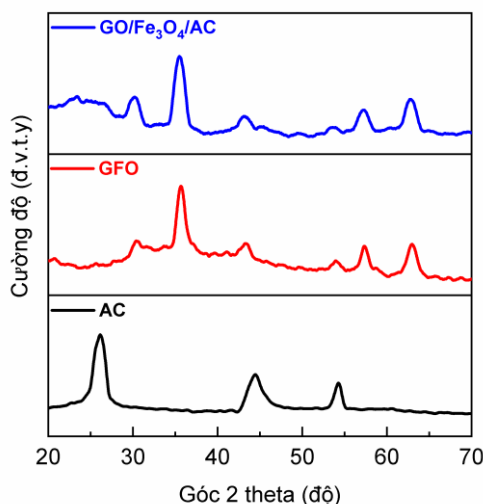
2.3. Thí nghiệm hấp phụ Asen

Chuẩn bị dung dịch As(V) nồng độ 3 ppm. Khối lượng vật liệu hấp phụ GO/Fe₃O₄/AC được sử dụng cho mỗi thí nghiệm cố định ở 0,02 g. Thể tích dung dịch Asen thử nghiệm là 100 mL. Khi đó GO/Fe₃O₄/AC sẽ được phân tán trong dung dịch nước đã chuẩn bị, pH duy trì trong khoảng từ 2 đến 8, thời gian hấp phụ được tiến hành ở 15, 30, 60, 90, 120, 150 phút. Cuối cùng hàm lượng As(V) trong dung dịch nước được đo bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Các thí nghiệm và phép đo hấp phụ đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng (27°C).

2.4. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, đặc điểm cấu trúc và thành phần của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên máy D8-Advance, Bruker (Đức) với tia phát xạ Cu-K α có bước sóng $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, góc quét $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$, tốc độ quét 0,015%. Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi), với thế từ 5-15 kV cho biết hình thái của vật liệu nanocomposite GO/Fe₃O₄/AC. Các nhóm liên kết hóa học của vật liệu được phân tích bằng quang phổ Raman thực hiện trên hệ đo Raman Renishaw InVia Microscope. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ mao quản được phân tích qua phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (BET) trên máy The Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ). Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) phân tích trên máy AA 800 Perkin Elmer (Mỹ) cho biết khả năng hấp phụ Asen của các mẫu vật liệu.

3. Kết quả và bàn luận



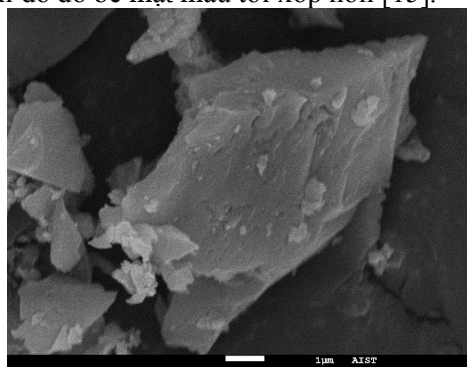
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu AC, GFO và GO/Fe₃O₄/AC

Kết quả phân tích XRD được thể hiện trên hình 1 cho thấy, ở mẫu AC có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại góc $2\theta = 26,8^\circ, 44,1^\circ, 54,4^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (002), (101), (004) [11], [12]. Đối với mẫu GFO dễ dàng quan sát được các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 30,1^\circ, 35,64^\circ, 43,1^\circ, 57,3^\circ, 63,2^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (511), (440); đều đặc trưng cho cấu trúc spinel của vật liệu Fe₃O₄ theo thẻ chuẩn số hiệu JCPDS 19-0629. Ngoài ra, không quan sát được đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO. Điều này được giải thích là do tỷ phần GO ban đầu

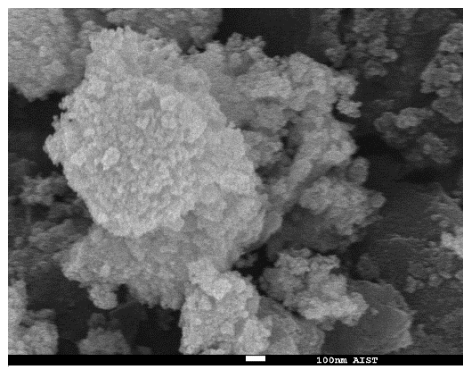
trong mẫu vật liệu GFO thấp hoặc do ảnh hưởng của các hạt Fe_3O_4 khi được gắn lên bề mặt các tấm GO với mật độ che phủ đủ lớn, khi đó sẽ không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của carbon trong mẫu. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của Guangyu He và các cộng sự [13] đối với vật liệu GFO.

Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 và AC. Không xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại góc $2\theta = 10,8^\circ, 44,1^\circ$ lần lượt của GO và AC. Kích thước tinh thể trung bình của các hạt được xác định theo công thức Debye - Scherrer [14]: $d_{\text{XRD}} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$ (1). Trong đó: d_{XRD} là kích thước tinh thể trung bình (nm), λ là bước sóng tia X chiếu tới mặt tinh thể ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), β là độ rộng bán phổ của đỉnh nhiễu xạ cực đại (FWHM), θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với đỉnh nhiễu xạ cực đại đó. Sử dụng công thức (1) tại mặt tinh thể (311) tương ứng với góc $2\theta = 35,64^\circ$, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu GFO, $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ có giá trị lần lượt là 11,08 nm và 11,38 nm. Kích thước tinh thể trung bình của GFO thay đổi không đáng kể khi pha thêm AC vào mẫu.

Kết quả đo FESEM của mẫu AC và vật liệu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ được thể hiện trong hình 2. Ảnh FESEM của mẫu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ có bề mặt tối xốp hơn so với vật liệu AC ban đầu. Nguyên nhân có thể do hạt nano sắt từ gắn lên bề mặt AC và việc bổ sung thêm 5% GO. Bên cạnh đó, trong quá trình chế tạo mẫu thì AC đã bị oxy hóa một phần và hình thành nhiều hơn các nhóm chức chứa oxy do đó bề mặt mẫu tối xốp hơn [15].

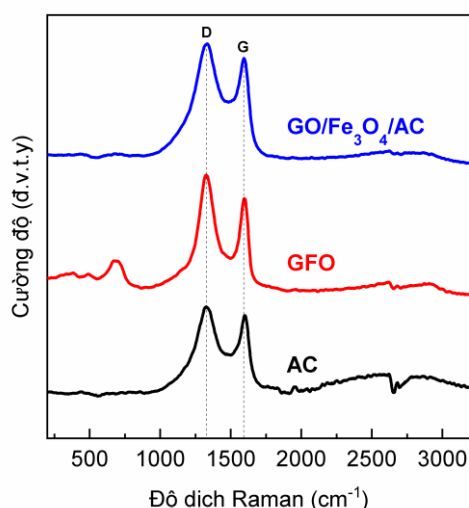


(a)

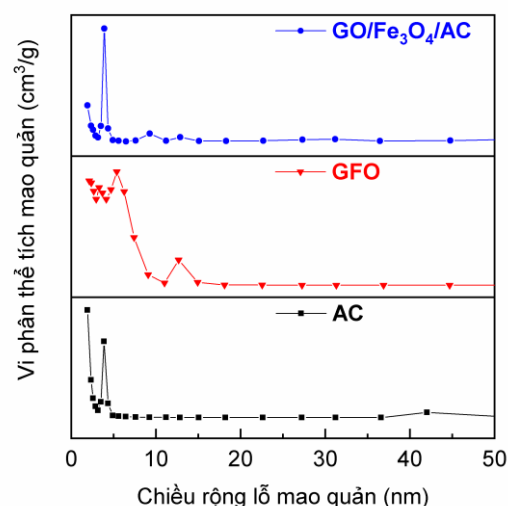


(b)

Hình 2. Ảnh FESEM: (a) mẫu AC và (b) mẫu $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$



Hình 3. Phổ Raman của các mẫu AC, GFO và $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$



Hình 4. Phân bố kích thước lỗ mao quản của các mẫu AC, GFO và $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$

Phổ tán xạ Raman của mẫu AC, GFO và GO/Fe₃O₄/AC được thể hiện trong hình 3. Kết quả cho thấy, mẫu AC xuất hiện các đỉnh đặc trưng lần lượt tại số sóng 1324 cm⁻¹ (vùng D) và 1598 cm⁻¹ (vùng G). Ngoài ra còn có các đỉnh dao động đặc trưng tại 2629 cm⁻¹ và 2856 cm⁻¹ (vùng 2D và 2G) [16]. Phổ Raman của GFO cho thấy các đỉnh dao động đặc trưng của vật liệu GO và Fe₃O₄. Các đỉnh tại 427 cm⁻¹ và 678 cm⁻¹ đặc trưng cho vật liệu sắt từ Fe₃O₄. Hai đỉnh có cường độ vượt trội tại số sóng trong khoảng 1330 cm⁻¹ (vùng D) và 1598 cm⁻¹ (vùng G) đều là các đỉnh đặc trưng của GO. Trong đó, vùng D cho biết liên kết sp³ của các nguyên tử carbon và vùng G cho biết liên kết sp² của các nguyên tử carbon. Bên cạnh đó, mẫu GFO xuất hiện các đỉnh dao động với cường độ thấp tại 2690 cm⁻¹ và 2925 cm⁻¹ ứng với vùng 2D và 2G của vật liệu. Trong mẫu GO/Fe₃O₄/AC đều xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng của vật liệu GFO và AC. Tuy nhiên, không quan sát được các đỉnh tại số sóng 427 cm⁻¹ và 678 cm⁻¹ đặc trưng cho Fe₃O₄. Điều này được giải thích là do thành phần AC chiếm 50% khối lượng trong mẫu vật liệu GO/Fe₃O₄/AC.

Tỷ lệ cường độ đỉnh tán xạ I_D/I_G là một thông số được sử dụng để đánh giá chất lượng tinh thể và sai hỏng trong cấu trúc của các mẫu vật liệu. Xét hai mẫu GO/Fe₃O₄/AC và GFO, tỷ lệ I_D/I_G thấp hơn so với mẫu AC, chứng tỏ mẫu GO/Fe₃O₄/AC và GFO ít sai hỏng, khuyết tật, gián đoạn trong cấu trúc hơn so với vật liệu AC (có cấu trúc lỗ xốp, gồm nhiều lớp của những hệ vòng thơm ngưng tụ đỉnh với nhau, những lớp này có những chỗ khuyết, biến dị và gián đoạn). Việc giảm sai hỏng trong cấu trúc của GO/Fe₃O₄/AC và GFO có thể do một số nhóm chức -O- của GO/Fe₃O₄/AC và GFO bị khử bởi NaOH thành -COONa-ONa (làm tăng số lượng liên kết sp² (C=C) của các nguyên tử carbon) [17].

Phân bố kích thước lỗ mao quản của các mẫu AC, GFO và GO/Fe₃O₄/AC được tính toán bằng cách sử dụng kích thước lỗ mao quản theo mô hình DFT (Density Functional Theory) và được thể hiện trong hình 4. Với mẫu AC, phân bố lỗ mao quản tập trung chủ yếu trong vùng gần 3-4 nm. Ngoài ra còn có kích thước lỗ mao quản cỡ 42 nm, đây là kích thước lỗ mao quản trung bình có trong mẫu AC. Với mẫu GFO, phân bố lỗ mao quản tập trung chủ yếu trong vùng gần 13 nm, một lượng nhỏ hơn trong vùng thấp hơn 3-6 nm, cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ tốt. Ở vùng nhỏ hơn 4 nm, các lỗ mao quản được tạo ra do không gian trống giữa các hạt sắt từ hoặc giữa các lớp GO. Ở vùng gần 13 nm, các lỗ mao quản là khoảng không gian được tạo ra khi các hạt sắt từ có kích thước trung bình khoảng 11,08 nm xen vào giữa các lớp mạng carbon. Đối với mẫu GO/Fe₃O₄/AC, phân bố lỗ mao quản tập trung chủ yếu trong vùng gần 3-5 nm và một lượng nhỏ hơn trong vùng gần 13 nm (đặc trưng giống vật liệu GFO). Ngoài ra, ở vùng gần 10-13 nm có chứa nhiều đơn lớp GO với khoảng cách giữa các lớp vào khoảng 0,65-0,75 nm nhưng các lớp này thường bị dính vào nhau do lực Vander Waals, khi sấy khô ở 80°C, sự mất hơi nước nhanh dẫn đến hiện tượng cong vênh và tạo ra nhiều lỗ trống to nhỏ không đồng đều (điều này cũng có thể lý giải cho sự phân bố lỗ mao quản của GFO).

Các kết quả về diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và diện tích bề mặt hấp phụ (S_{BJH}) của các mẫu vật liệu được trình bày trong bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của mẫu GO/Fe₃O₄/AC là 708,25 m²/g, nhỏ hơn so với giá trị của mẫu AC. Điều này có thể được giải thích do các hạt nano Fe₃O₄ trong GFO hoặc GFO chiếm chỗ trong các lỗ mao quản của AC, làm cho giá trị S_{BET} giảm từ 915,20 m²/g xuống còn 708,25 m²/g. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt hấp phụ của GFO là lớn nhất (209,83 m²/g) vì trong GFO có chứa nhiều các tâm hấp phụ là các nhóm chức chứa oxi như hydroxyl (-OH), cacboxyl (-COOH),...

Bảng 1. Các thông số thu được từ kết quả BET

	AC	GFO	GO/Fe ₃ O ₄ /AC
S_{BET} (m ² /g)	915,20	183,11	708,25
S_{BJH} (m ² /g)	150,87	209,83	129,39
Chiều rộng lỗ mao quản (nm)	2-3 và 40-80	5,3-12,9	2-13

Hàm lượng As(V) được đo bằng phổ hấp thụ nguyên tử AAS và hiệu suất hấp phụ (H) của

mẫu vật liệu được tính theo công thức (2):

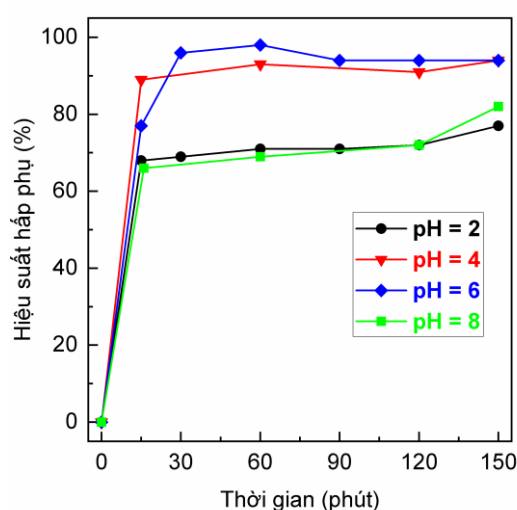
$$H = \frac{(C_i - C_t) \cdot 100\%}{C_i} \quad (2)$$

Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ (%), C_i là nồng độ dung dịch của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (ppm), C_t là nồng độ dung dịch của chất bị hấp phụ tại thời điểm t (ppm).

Dung lượng hấp phụ cân bằng (q) là khối lượng của chất bị hấp phụ (mg) trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ (g) tại trạng thái cân bằng và ở điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ. Dung lượng hấp phụ được xác định theo công thức (3):

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g), V là thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (L), m là khối lượng chất hấp phụ (g), C_i là nồng độ dung dịch của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (ppm), C_f là nồng độ dung dịch của chất bị hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ (ppm).



Hình 5. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ As(V) của vật liệu GO/Fe₃O₄/AC

Quá trình hấp phụ phụ thuộc rất nhiều vào yếu tố pH của dung dịch khảo sát vì pH quyết định mức độ ion hóa của các ion bị hấp phụ cũng như trạng thái tồn tại của các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ. Khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu GO/Fe₃O₄/AC tại pH = 2-8 được thể hiện trong hình 5 và bảng 2. Tại các pH khác nhau thì hiệu suất hấp phụ cực đại và thời gian cân bằng hấp phụ cũng khác nhau. Nguyên nhân là do ảnh hưởng của điện tích bề mặt và các dạng tồn tại của As(V) khi pH thay đổi [18]-[20]. Kết quả cho thấy, mẫu vật liệu GO/Fe₃O₄/AC đạt hiệu suất hấp phụ cực đại cao nhất $H_{\max} = 98\%$ và thời gian hấp phụ đạt trạng thái cân bằng sớm nhất tại $t = 60$ phút.

Bảng 2. Các thông số hấp phụ As(V) của mẫu vật liệu GO/Fe₃O₄/AC tại các pH khác nhau

pH	2	4	6	8
$H_{\max}$ (%)	77	94	98	82
t (phút)	150	150	60	150
q (mg/g)	11,67	14,14	14,74	12,30

Tại pH = 2, As(V) tồn tại chủ yếu dưới dạng H₃AsO₄, khi đó bề mặt vật liệu tích điện dương. Do đó, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu là quá trình trao đổi ion giữa As(V) và các nhóm chức chứa oxi và quá trình As(V) chui vào bên trong cấu trúc lỗ xốp của AC có trong vật liệu GO/Fe₃O₄/AC. $H_{\max} = 77\%$ với thời gian cân bằng là 150 phút. Bên cạnh đó, hiệu suất hấp phụ As(V) của vật liệu thấp tại pH = 2 có thể là một phần do quá trình cạnh tranh giữa ion H⁺ và

As(V) có trong dung dịch phù hợp với việc Madadrang C.J đã đưa ra giả thiết về sự cạnh tranh giữa ion H^+ và Pb^{2+} của vật liệu hấp phụ GO [21].

Tại pH = 4, As(V) tồn tại chủ yếu dưới dạng $H_2AsO_4^-$, khi đó bề mặt vật liệu tích điện dương. Hiệu suất hấp phụ đạt $H = 89\%$ cao hơn so với pH = 6 ($H = 77\%$) tại cùng thời điểm $t = 15$ phút. Hiện tượng này do xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa $H_2AsO_4^-$ và bề mặt vật liệu, quá trình trao đổi ion giữa As(V) và các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt vật liệu GO/Fe₃O₄/AC hoặc quá trình As(V) chui vào cấu trúc lỗ xốp của vật liệu AC. Hiệu suất hấp phụ cực đại đạt 94% với thời gian cân bằng là 150 phút.

Tại pH = 6, As(V) tồn tại chủ yếu dưới dạng $H_2AsO_4^-$, khi đó bề mặt vật liệu tích điện dương. Do đó xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa $H_2AsO_4^-$ và bề mặt vật liệu. Quá trình hấp phụ As(V) tương tự như khi ở pH = 4, tuy nhiên hiệu suất tại pH = 6 có giá trị lớn nhất và thời gian cân bằng ít hơn so với pH = 4 là do khi pH = 4 thì ion H^+ có nồng độ nhiều hơn so với pH = 6. Vì thế quá trình cạnh tranh giữa H^+ và As(V) trong quá trình trao đổi ion với các nhóm chức trên bề mặt vật liệu là lớn hơn. Do đó hiệu suất tại pH = 4 là thấp hơn và thời gian để đạt trạng thái cân bằng là lớn hơn. Hiệu suất hấp phụ cực đại đạt 98% với thời gian cân bằng là 60 phút, dung lượng hấp phụ đạt 14,74 mg/g. Giá trị này gần tương đương với dung lượng hấp phụ As(V) của vật liệu GFO ($q = 14,57$ mg/g) khi chưa thêm 50% AC.

Tại pH = 8, As(V) tồn tại chủ yếu dưới dạng $HAsO_4^{2-}$ và khi đó bề mặt vật liệu tích điện âm, do đó xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa $HAsO_4^{2-}$ và bề mặt vật liệu. Nhưng ngoài ra vẫn xảy ra quá trình trao đổi ion giữa As(V) và các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt vật liệu GO/Fe₃O₄/AC, lực hút tĩnh điện giữa As(V) và bề mặt vật liệu GO/Fe₃O₄/AC. Hiệu suất hấp phụ cực đại $H_{max} = 82\%$ tại thời gian cân bằng 150 phút.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite GO/Fe₃O₄/AC được tổng hợp thành công bằng phương pháp Hummer cải tiến và phương pháp đồng kết tủa với tỉ lệ khối lượng GFO:AC là 1:1. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) có giá trị lên tới 708 m²/g. Các kết quả đo XRD, FESEM, Raman cho thấy các hạt sắt từ gắn kết bền chặt trên các tấm GO và AC để tạo thành vật liệu nanocomposite GO/Fe₃O₄/AC. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của pH tới quá trình hấp phụ As(V) của GO/Fe₃O₄/AC đã được nghiên cứu. Vật liệu nanocomposite GO/Fe₃O₄/AC đạt hiệu suất hấp phụ As(V) cực đại $H_{max} = 98\%$ tại pH = 6 và thời gian hấp phụ cân bằng $t = 60$ phút, dung lượng hấp phụ đạt 14,74 mg/g. Với khả năng hấp phụ tốt, giá thành giảm, GO/Fe₃O₄/AC được xem là một vật liệu đầy hứa hẹn có khả năng thương mại hóa cao trong lĩnh vực xử lý nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) mã số 103.02-2017.357.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, and W. Xu, "Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 278, pp. 211-220, 2014.
- [2] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. P. Singh, and S. M. Prasad, "Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 247-270, 2015.
- [3] H. C. Vu, A. D. Dwivedi, T. T. Le, S. -H. Seo, E. -J. Kim, and Y. -S. Chang, "Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control," *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, pp. 220-229, 2017.

- [4] Q. A. Ha, "Synthesis and characterization of new graphene-based nanostructured materials applied in environmental remediation," (in Vietnamese), PhD. Thesis, Vietnam Academy of Science and Technology, 2016.
- [5] T. Zeng, X. -L. Zhang, Y. -R. Ma, H. -Y. Niua, and Y. -Q. Cai, "A novel Fe₃O₄-graphene-Au multifunctional nanocomposite: green synthesis and catalytic application," *Journal of Materials Chemistry*, no. 35, pp. 18658-18663, 2012.
- [6] H. H. Nguyen, "Synthesis of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite for the treatment of heavy metals in the contaminated wastewater," *Science and Technology Development*, vol. 18, no. 6, pp. 212-220, 2015.
- [7] X. Yang, T. Zhou, B. Ren, Z. Shi, and A. Hursthouse, "Synthesis, Characterization, and Adsorptive Properties of Fe₃O₄/GO Nanocomposites for Antimony Removal," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2017, pp. 1-8, 2017.
- [8] T. M. T. Lu, H. T. Nguyen, H. T. Tran, M. N. Hoang, H. H. Nguyen, and T. P. Mai, "Synthesis of magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites for removal of cadmium ions from water," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 2, 2019, Art. no. 025006.
- [9] T. L. Nguyen, D. D. Nguyen, T. Nguyen, and T. H. Pham, "Fabrication of graphene by chemical method," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 51, no. 6, pp. 719-723, 2013.
- [10] T. H. Bui, T. T. T. Nguyen, T. H. N. Ngo, and T. L. Nguyen, "Synthesis of hybrid nanomaterials based on graphene oxide and nanoparticles Fe₃O₄," (in Vietnamese), *SPMS*, vol. 1, pp. 27-31, 2019.
- [11] X. -Y. Liu, M. Huang, H. -L. Ma, Z. -Q. Zhang, J. -M. Gao, Y. -L. Zhu, X. -J. Han, and X. -Y. Guo, "Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process," *Molecules*, vol. 5, no. 10, pp. 7188-7196, 2010.
- [12] S. Hashemian, K. Salari, H. Salehifar, and Z. A. Yazdi, "Removal of Azo Dyes (Violet B and Violet 5R) from Aqueous Solution Using New Activated Carbon Developed from Orange Peel," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013, Art. no. 283274.
- [13] G. He, W. Liu, X. Sun, Q. Chen, X. Wang, and H. Chen, "Fe₃O₄@graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 5, pp. 1885-1890, 2013.
- [14] S. R. S. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, 2001.
- [15] T. H. T. Pham, "Study on modification of activated carbon as a treatment material for some toxic substances that exist in the form of ions in water," (in Vietnamese), PhD. Thesis, Vietnam Academy of Science and Technology, 2020.
- [16] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, and W. Wang, "Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism," *Scientific Reports*, vol. 7, 2017, Art. no. 12437.
- [17] K. V. M. K. Kireeti, G. Chandrakanth, M. M. Kadam, and N. Jha, "A sodium modified reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite for efficient lead(II) adsorption," *RSC Advances*, vol. 6, no. 88, pp. 84825-8483, 2016.
- [18] T. H. N. Nguyen, "Synthesis of GFO/AC nanocomposite for the removal of arsenic from aqueous solutions," (in Vietnamese), Graduation Thesis, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, 2021.
- [19] T. H. Nguyen, "Study on surface modification of activated carbon with ferromagnetic oxide as a treatment material for arsenic and heavy metals in domestic water," (in Vietnamese), PhD. Thesis, Vietnam National University, Hanoi, 2017.
- [20] D. E. Giles, M. Mohapatra, T. B. Issa, S. Anand, and P. Singh, "Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, pp. 3011-3022, 2011.
- [21] C. J. Madarang, H. Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorrng, M. L. Kasner, and S. Hou, "Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb(II) Removal," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 1186-1193, 2012.